

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-166298
(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.CI. C22C 38/00
C22C 38/50
// H01J 29/02
H01J 29/07

(21)Application number : 06-210623 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 11.08.1994 (72)Inventor : INABA MICHIEHIKO
HATANAKA TATSUYA
KANTO MASAHIRO
OTAKE YASUHISA

(54) TUBE INTERIOR PARTS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain low coefficient of thermal expansion, formability, and characteristics of preventing howling and deformation after forming, which are required of a color picture tube interior parts material, by specifying the composition of a precipitation hardening Fe-Ni alloy.

CONSTITUTION: This alloy has a composition containing Fe as an essential component and also containing, by weight, 0.3-10%, in total, of Cr and/or Mn, 25-45% Ni, and ≤2.5%, in total, of at least one precipitation hardening component selected from Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, and Ta. At the time of producing the parts material, it is desirable to perform rolling while regulating final cold rolling rate at cold rolling to ≥40%, annealing to regulate crystalline grain size to 8-12 defined by JIS-G50551, and further adjustment rolling at ≤30% rolling rate for the purpose of maintaining the shape required of the parts material. Then, according to the manufacturing process of the tube interior parts, the alloy is subjected to working, such as blanking and piercing; to annealing which doubles as solution heat treatment at 700-1300° C, further to press forming, and then to aging treatment at 500-800° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.1994
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 2669789
[Date of registration] 04.07.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-166298

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 38/00	302 R			
38/50				
// H 01 J 29/02	D			
29/07	Z			

審査請求 有 発明の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-210623
(62)分割の表示 特願昭60-16790の分割
(22)出願日 昭和60年(1985)1月31日

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 稲葉 道彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
(72)発明者 島中 達也
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
(72)発明者 関東 正治
兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
(74)代理人 弁理士 則近 慎佑

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 管内部品

(57)【要約】

【構成】 本発明は、Feを主成分とし、総量で0.3～1.0wt%のCr及びMnの少なくとも一種と、2.5～4.5wt%のNiと、Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Taの中から選ばれた少なくとも一種の元素からなる総量で2.5wt%以下の析出硬化成分と、不可避不純物を含有した合金からなる管内部品である。

【効果】 熱膨張率が低く、良好な成形性を有し、しかも成形処理後には良好なハウリング防止効果と変形防止効果を呈する管内部品を得ることが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Feを主成分とし、総量で0.3~1.0 wt%のCr及びMnの少なくとも一種と、2.5~4.5 wt%のNiと、Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Taの中から選ばれた少なくとも一種の元素からなる総量で2.5 wt%以下の析出硬化成分と、不可避不純物を含有した合金からなることを特徴とする管内部品。

【請求項2】 析出硬化成分であるTiは0.05~2.0 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【請求項3】 析出硬化成分であるNbは0.05~2.0 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【請求項4】 析出硬化成分であるAlは0.05~1.5 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【請求項5】 析出硬化成分であるTaは0.005~2.5 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【請求項6】 析出硬化成分であるMoは0.005~2.5 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【請求項7】 析出硬化成分であるVは0.005~2.5 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【請求項8】 析出硬化成分であるZrは0.1~2.0 wt%添加されたものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えばカラー受像管に用いられるシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、バイメタル等の管内部品を成形性良く製造可能な管内部品に関する。

【0002】

【従来の技術】 カラー受像管のシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、バイメタル、電子銃等の所謂管内部品は、従来よりエッチング性、及び成形性が良く、また電子ビームの反射軽減に寄与する酸化膜をその表面に形成しやすい、リムド鋼やAlキルド鋼等を素材として形成されている。しかしながら、近年各種のニューメディアに対応するべく、カラー受像管の高品質化、つまり表示画像の所謂見易さや極細かさが要求され、上述したりムド鋼やAlキルド鋼にて構成されるシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、バイメタル等を用いるには不具合が生じてきた。

【0003】 即ち、カラー受像管の動作時には、上記各部材の温度が30~100°Cに上昇し、例えばその熱膨張によるシャドウマスクの成形形状に歪みに起因した、所謂ドーミングが生じる。この結果、シャドウマスクと

蛍光面との間の相対的位置関係にずれが生じ、ピュリティードリフト(PD)と称される色ずれが発生する。特に高品位カラー受像管では、前記シャドウマスクの開孔径及びその開孔ピッチが非常に小さいので、その相対的ずれ量の割合が大きくなり、上述したリムド鋼やAlキルド鋼を素材とする管内部品では実用に耐えなくなる。

【0004】 そこで従来、この種の管内部品を形成する素材として、熱膨張係数の小さいNi-Fe合金、例えばアンバー(36Ni-Fe)を用いることが、例えば特公昭42-25446号、特開昭50-58977号、特開昭50-68650号等により提唱されている。ところが、この種のNi-Fe合金は熱伝導性が悪く、蓄熱し易いことのみならず、通常のシャドウマスク球面から電子銃側への凹み、所謂スプリングバックを生じやすい。

【0005】 即ち、上記スプリングバックは、その素材の0.2%耐力値との間で、例えば図1に示すような相関関係を有している。そしてこの0.2%耐力値が低い程、スプリングバックが小さくなり、その成形性が良くなる。逆に上記0.02%耐力が20kg/mm²以上になると、その成形が著しく困難となる。

【0006】 そこで従来、上記素材の0.2%耐力を下げるべく、1000°C以上で真空焼鈍したり、或いは100~200°Cの範囲で管内部品を成形加工することが試みられている。しかし、いずれの場合も前記リムド鋼やAl鋼等が持つエッチング性や成形性には至っていないのが実状である。

【0007】 一方、上記成形加工が終了した後の素材(管内部品)についてみれば、その取扱いによって変形したり、或いはスピーカ等によるハウリングの発生が生じないことが望まれる。従って上記成形後の素材の0.2%耐力やその弾性率が十分に高いことが望まれる。換言すれば、成形処理前には柔らかく、成形処理後には硬くなる管内部品であることが望ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、リムド鋼やAl鋼よりも熱膨張率が低く、またこれらの各鋼に近い良好な成形性を有し、しかも成形処理後には良好なハウリング防止効果と、変形防止効果を呈する管内部品とその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】 本願第一の発明は、Feを主成分とし、総量で0.3~1.0 wt%のCr及びMnの少なくとも一種と、2.5~4.5 wt%のNiと、Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Taの中から選ばれた少なくとも一種の元素からなる総量で2.5 wt%以下の析出硬化成分と、不可避不純物を含有した合金からなることを特徴とする管内部品である。

【0010】本願第二の発明は、析出硬化成分であるTiは0.05～2.0wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0011】本願第三の発明は、析出硬化成分であるNbは0.05～2.0wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0012】本願第四の発明は、析出硬化成分であるAlは0.05～1.5wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0013】本願第五の発明は、析出硬化成分であるTaは0.005～2.5wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0014】本願第六の発明は、析出硬化成分であるMoは0.005～2.5wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0015】本願第七の発明は、析出硬化成分であるVは0.005～2.5wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0016】本願第八の発明は、析出硬化成分であるZrは0.1～2.0wt%添加されたものである本願第一の発明の管内部品である。

【0017】そして上記析出硬化成分元素の添加によって、その焼鈍処理による成形加工を容易ならしめ、且つその後の時効処理（黒化処理を兼ねた）によって上記析出硬化成分を析出させて成形加工された管内部品を硬くするようにしたものである。

【0018】ここで、上記Niの組成量を2.5～4.5wt%としたのは、その熱膨張係数を $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下にする為であり、Niの添加量が上記範囲を外れると、本発明が目的とする熱膨張率の低い管内部品が得られなくなる。更にNiの添加量が4.5wt%を越えると、その0.2%耐力の増加が生じ、その成形性が大幅に劣化する。同時にその耐酸化性の向上によって、通常その表面に施される黒化膜の生成が著しく困難となる。

【0019】またエッチング性に関して、Ni量が多くなると微細エッチングが困難となり、そのエッチング孔の内壁が所謂ガサ穴となったり、エッチング液中へのNiの多量の溶け込みによって、そのエッチング速度の低下を招く等の問題が生じる。

【0020】またCrまたはMnは、一般的にはFe-Ni合金の熱膨張係数を上昇させるが、その反面上記0.2%耐力を減少させ、その成形性の向上に大きく寄与する。つまり管内部品用素材にエッチングし、多数の穴を開けたフラットマスクを得た後の管内部品の焼鈍工程において上記Crが重要な役割を果たす。

【0021】即ち一般に、3.6Ni-Fe合金にCrまたはMnを添加し、再結晶温度以上で焼鈍しない場合、その結晶粒が微細であるので室温での0.2%耐力の増大を招き、例えばシャドウマスクとしての曲率を保つことが困難となる。この為、上記CrまたはMnの添加に

よって、その素材の高強度化が図られるだけである。しかし本発明の如くCrまたはMnを添加した3.6Ni-Fe合金に特定の焼鈍処理を施した場合、その0.2%耐力の減少量は、CrまたはMnが無添加の3.6Ni-Fe合金に比較して著しく多くなる。つまり素材に含まれるCrまたはMnは、その焼鈍工程において素材の0.2%耐力を大きく減少させる上で重要な作用を呈する。

【0022】ところで、CrまたはMnの添加量が0.3wt%未満であると、CrまたはMnの無添加の3.6Ni-Fe合金と同様に焼鈍温度を1200°Cと高くしても、その0.2%耐力が24kg/mm²以下になることはない。またその添加量が1.0wt%を越えた場合、熱膨張係数が $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上となり、色ずれの原因となるので高精細度カラー受像管への採用には不適当である。またCrまたはMnの添加量が1.0wt%を越えた場合、その表面にCr₂O₃(Mn₂O₃)の保護膜が形成され易く、表面黒化速度の低下を招く等、黒化処理に不都合を生じる。尚、CrまたはMnの添加量は低膨張性、エッティング性、および廃液中の低クロム化を考慮した場合、1～4wt%とすることが望ましい。更に、上記CrとMnとを複合添加しても、これらの特性が劣化することはない。

【0023】図2(a)は本発明に係る管内部品用素材である、Mnを添加した3.6Ni-Fe合金からなる管内部品の、上記Mnの添加量に対する熱膨張係数の変化を特性Aとして示すもので、特性Bはその0.2%耐力の変化である。また図2(b)は、Crを添加した3.6Ni-Fe合金における上記Crの添加量に対する熱膨張係数の変化を特性Cとして示すもので、特性Dはその0.2%耐力の変化である。但し、これらの特性は900°Cで1時間の焼鈍処理を行った管内部品についての特定結果である。これらの図に示されるように、5wt%までのCrまたはMnの添加によって、その0.2%耐力が大幅に低下し、この結果その成形性が向上することがわかる。

【0024】尚、上記CrまたはMnの添加は3.0～3.5%のNiと7%までのCoを含むスーパーアンバーに対しても有効である。

【0025】次に析出硬化成分元素の添加による管内部品の特性について説明する。

【0026】析出硬化成分元素の添加量の上限を2.5wt%としたのは、それ以上の量を添加した場合、黒化処理等の時効処理において管内部品の変形を招来したり、その溶体化を兼ねた焼鈍処理において管内部品が不本意に硬くなることを防止する為である。

【0027】具体的には、析出硬化成分元素であるTiは、時効処理によって析出し、合金の強度を向上させるが、その添加量が0.05wt%未満では十分な硬化作用を呈しない。つまり合金の強度が十分に高くならな

い。また添加量が2.0wt%を越えると成形性が悪くなる。従って、望ましくは0.2~1.0wt%の範囲で上記Tiを添加することが望ましい。

【0028】また析出硬化成分元素であるAlは、上記Tiと同様に時効処理によって析出し、合金の強度向上させるに有用な元素である。しかしその添加量が0.05wt%未満では十分な硬化作用を呈しない、つまり合金の強度が十分に高くならない。また添加量が1.5wt%を越えると成形性が悪くなる。

【0029】また析出硬化成分元素であるZrは、上記TiおよびAlとの複合添加によってその強度向上に大きく寄与する。尚、単独の添加によつても、合金の強度向上させるに有用であることは言うまでもない。しかしその添加量が0.05wt%未満では十分な硬化作用が得られず、またその添加量が2.0wt%を越えると、その成形性を著しく悪くする。

【0030】またNbを添加する場合には、Zrと同様な理由により、その添加量を0.05~2.0wt%とすることが望ましい。更にMoおよびVも上記各元素と同様な効果を奏するが、その添加量をTi, Al, Zr, Nbに比較して多くする必要がある。またその添加量を0.05wt%未満とすると十分な強度が得られず、2.5wt%を越えると成形性が悪くなる。

【0031】そしてTaについては、上述したMoとほぼ同様な特性を示すので、その添加量を0.05~2.5wt%とすれば、その強度向上を望むことが可能となる。

【0032】さてこのような成分からなる管内部品は次のようにして製造される。

【0033】この製造方法をシャドウマスクの製作を例に説明すると、先ず、真空または不活性ガス雰囲気中で上述した組成からなる合金を、溶解し、そのインゴットを製作する。次にこのインゴットを繰返し熱延した後、酸洗して冷延処理を施す。その後の最終圧延における圧延率は、次の工程であるエッチング処理における液組成、液温度に依存して変更することができるが、通常40%以上とすることが望ましい。

【0034】かかる後、焼鈍温度、焼鈍時間の調整によって結晶粒径を制御し、最終圧延によって管内部品の形状保持を行う。この場合、管内部品の素材の結晶粒度をJIS-G0551に規定されるところの8~12に設定することが好ましい。また最終の調整圧延は、結晶の集合組織を崩さないように、30%以下の圧延率で行うことが望ましい。更にエッチングに望ましい結晶面は通常(100)であることから、この結晶面を正面として管内部品を製作するようにすれば良い。

【0035】かかる後、エッチング工程を経て多数の孔を開けたフラットマスクを作成し、前述した析出硬化成分をそのマトリックス中に固溶させるべく、溶体化処理を兼ねた焼鈍を行う。この焼鈍は700~1300℃の

温度で、且つ不活性ガス中で行う。但し、CrまたはMnの添加量が3~8wt%のときは、焼鈍温度を700~900℃にすることが望ましい。またその添加量が3wt%以下、または6~10wt%の時には、900℃以上に設定することが望ましい。

【0036】この焼鈍処理時に重要なことは、冷却速度を可能な限り速くすることであり、溶体化処理にとって不可欠なことである。ちなみに冷却速度が遅いと、析出硬化成分の不本意な析出が始まり、フラットマスクの0.2%耐力が増大する。従って、その後の成形加工が困難となる。またこの冷却は、室温以下に冷却された不活性ガスを焼鈍炉内に充満させる等して行われる。

【0037】このようにして焼鈍処理した後、その素材(フラットマスク)をプレス成形し、所定の曲面を有するシャドウマスクとする。そしてこのシャドウマスクを、例えばトリクロロエチレンの蒸気で洗浄した後、以下に示すように黒化処理を兼ねた時効処理を施す。

【0038】この時効処理ではシャドウマスクの黒化を兼ねることから、そのガス雰囲気として、例えば空気、水蒸気、炭酸ガスが用いられる。この際、時効処理温度を500℃未満とすることは、黒化処理が遅くなり、時効析出も遅くなることから不適当である。また時効処理温度を800℃以上にすると、添加した析出硬化成分が合金組織のマトリックス内に固溶してしまい、成形後の管内部品が硬くなないので不適当である。尚、この時効処理温度とその処理時間は、合金中に添加した析出硬化成分元素の種類に応じて適宜定められることは勿論のことである。

【0039】この場合、黒化膜としては主としてCr, Ni, Fe, ..., O_x(0 < x < 3)、またはMn, Ni, Fe, ..., O_yが生成し、その密着性が保たれる。また析出硬化成分元素は、主として黒化膜と金属との界面に濃縮するが、その添加量が上述したように少ないと、および同時に添加されたCrまたはMnによる効果とが相俟って、上述した密着性に悪影響を及ぼすことがない。

【0040】かくして本発明によれば、所定のNi-Fe系合金にCrを添加して、その0.2%耐力を低減し、且つその成形性を改善することができる。しかも従来の32Ni-5Co-Fe合金のように、高温で真空焼鈍する必要がなくなり、温間プレスする等の手間がなくなる。そして1200℃以下の焼鈍によって、十分にその成形加工が可能となる。更には、その成形後の黒化処理を兼ねた時効処理によってその成形部品を十分に硬くすることができ、取扱いの容易化を図り得る。またその強度を十分に高くすることができるので、ハウリング防止にも効果的である等の効果が奏せられる。

【0041】尚、ここではNi-Fe系合金を例に説明したが、Fe-Ni-Co系合金についても適用可能なことはいうまでもない。

【0042】

【実施例】次に本発明の実施例をシャドウマスクの製作を例に挙げて説明する。

【0043】実施例1

先ず、36%NiとFeを主成分とし、Crを2wt-%、その他附隨的成分を含む合金に、析出硬化成分の元素としてTiを添加した合金のインゴットを真空溶解により製作準備し、このインゴットを熱間加工して厚さ10mmの板材とした。この板材を繰返し焼鈍・冷間加工して厚み0.2mmのコイルを製作した。ここでは最終圧延率を80%、調整圧延率を10%として行い、上記コイルの結晶粒度を、JIS-G0551で規定される10の粒度とした。このようにして製作された管内部品用素材を用いて、次のようにしてシャドウマスクを製作した。先ず、素材の両表面にフォトレジストを塗布し、これを乾燥させた後、スロット或いはドット形状の基準パターンを形成したフィルムをその両面に密着させて、前記フォトレジストを露光・現像した。この現像によって未露光部分のフォトレジストが溶解除去される。しかる後、残されたフォトレジストをバーニングして硬化させた後、塩化第二鉄溶液でエッティング処理し、その後その残存レジストを熱アルカリによって除去してシャドウマスクの原板となるフラットマスクを作製した。

【0044】その後、このフラットマスクを箱形の真空加熱炉に入れ、 10^{-4} torr、1000°Cの雰囲気で焼鈍し、歪取りとその加工性の改善を行った。この焼鈍

表1

	成分												黒化 度 0.5 0.7 0.9	黒化 度 0.5 0.7 0.9	熱膨脹 率 $10^{-6}/\text{cm}$
	Ni	Cr	Mn	Ti	Al	Zr	Mo	Nb	Ta	V	Fe	MHV	MHV		
実験1	36.0	2.0		0.5								長	103	150	2.9
・2	34.0	6.0			0.7							長	90	104	5.7
・3	38.0	3.0		0.2	0.1	0.2						長	105	150	4.5
・4	36.0	3.0					2.5					長	100	185	3.8
・5	36.0		6.0				0.2			2.2		長	103	146	6.3
・6	36.0		4.0						0.2			長	109	173	5.0
・7	36.0	2.0	1.0	0.1	0.1			0.5				長	105	170	4.1
・8	36.0	2.0	1.0			0.1				0.7		長	103	162	4.1
実験1	36.0											長	135	132	1.9
・2	36.0	11.0					3.5					長	120	210	8.0
・3	36.0	11.0				3.0						長	125	202	9.2

尚、この表では、黒化処理を兼ねた時効処理前後の素材の硬さと、機械的強度の向上の度合いが併記されている。

【0049】これらの各実施例でも、先の実施例と同様

な効果が得られることが確認された。

【0050】このようにして得られた各実施例のシャドウマスクを組んだカラー受像管について、その四隅のPD値について調べたところ、従来のリムド鋼やA1キ

ルド鋼を素材とするシャドウマスクを組込んだカラー受像管のPD値に比較して、1/2に減少していることが認められた。またアンバー系の素材で形成されたシャドウマスクを用いた場合のようなハウリングの発生もないことが確認された。

【0051】 ちなみに参考として示した比較例1~3においては、その硬さがビッカース硬度で120以上になると0.2%耐力が約24kg/mm²となり、プレス成形が困難となった。その熱膨張係数も大きくなり、不具合が生じた。

【0052】 尚、ここではシャドウマスクの形成を例に説明したが、インナーシールドやフレーム、バイメタル等を同様に製作してカラー受像管を得ることも可能である。その他、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々

変形して実施することができる。

【0053】

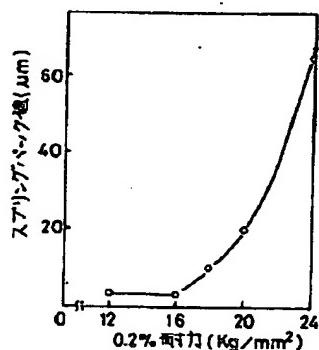
【発明の効果】 上述したように、本発明によれば熱膨張率が低く、良好な成形性を有し、しかも成形処理後には良好なハウリング防止効果と変形防止効果を呈する管内部品を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

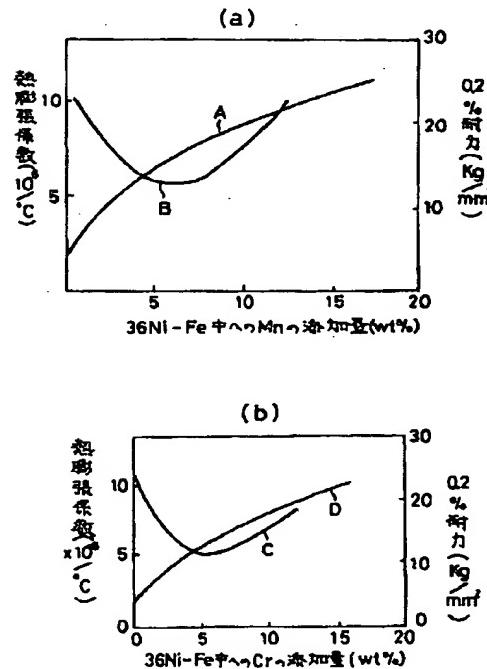
【図1】 0.2%耐力とスプリングバックとの関係を示す図。

【図2】 (a) はMnを添加した36Ni-Fe合金におけるMnの添加量に対する0.2%耐力とスプリングバックとの関係を示す図。(b) はCrを添加した36Ni-Fe合金におけるCrの添加量に対する0.2%耐力とスプリングバックとの関係を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大竹 康久

埼玉県深谷市幡羅町1丁目9番2号 株式
会社東芝深谷ブラウン管工場内